

J1036 U S PTO  
09/888009  
06/22/01

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Tatsuya Yoshikaw Art Unit : Unknown  
Serial No. : Examiner : Unknown  
Filed : June 22, 1001  
Title : EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST

**BOX PATENT APPLICATION**

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

**TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT UNDER 35 USC § 119**

Applicant hereby confirms his claim of priority under 35 USC § 119 from Japan Application No. 2000-195143 filed June 28, 2000. A certified copy of the application from which priority is claimed is submitted herewith.

Please apply any charges or credits to Deposit Account No. 06-1050.

Respectfully submitted,

Date: 6-22-01

Y. Rocky Tsao  
Y. Rocky Tsao  
Reg. No. 34,053

Fish & Richardson P.C.  
225 Franklin Street  
Boston, MA 02110-2804  
Telephone: (617) 542-5070  
Facsimile: (617) 542-8906

20279414.doc

CERTIFICATE OF MAILING BY EXPRESS MAIL

Express Mail Label No. EL298426833US

I hereby certify under 37 CFR §1.10 that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as Express Mail Post Office to Addressee with sufficient postage on the date indicated below and is addressed to the Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

Date of Deposit

June 22, 2001

Signature

Samantha Bell  
Samantha Bell  
Typed or Printed Name of Person Signing Certificate

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

J1036 U.S. PRO  
09/888889  
06/22/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2000年 6月28日

出願番号  
Application Number:

特願2000-195143

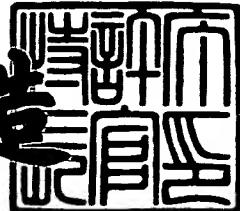
出願人  
Applicant(s):

株式会社アイシーティー  
インターナショナル キャタリスト テクノロジー インコ  
ーポレイテッド

2001年 5月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3044492

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 99P0285  
 【提出日】 平成12年 6月28日  
 【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿  
 【国際特許分類】 B01D 53/00  
 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒  
 【請求項の数】 6  
 【発明者】  
 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内  
 【氏名】 吉川 竜弥  
 【特許出願人】  
 【識別番号】 593024380  
 【氏名又は名称】 株式会社アイシーティー  
 【特許出願人】  
 【識別番号】 395016659  
 【氏名又は名称】 インターナショナル キャタリスト テクノロジー インコーポレイテッド  
 【国籍】 アメリカ合衆国  
 【代理人】  
 【識別番号】 100072349  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 八田 幹雄  
 【電話番号】 03-3230-4766  
 【選任した代理人】  
 【識別番号】 100102912  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 野上 敦

特2000-195143

【選任した代理人】

【識別番号】 100110995

【弁理士】

【氏名又は名称】 奈良 泰男

【選任した代理人】

【識別番号】 100111464

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 悅子

【選任した代理人】

【識別番号】 100114649

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇谷 勝幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001719

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコニウムとマンガンおよび／またはコバルトとを含む複合酸化物（A）とゼオライト（B）とを物理混合してなる組成物を含むことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記（A）では、マンガンおよび／またはコバルトが酸化ジルコニウムに担持されてなる請求項1記載の触媒。

【請求項3】 さらに、前記（A）が耐火性無機物質に担持されてなる請求項1又は請求項2に記載の触媒。

【請求項4】 前記（B）がプロトン型ゼオライトである請求項1～3のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項5】 さらに、前記（B）がセリウム、ランタン、スズ、リン、ホウ素、ガリウム、インジウム、マグネシウム、カルシウムおよびバリウムよりなる群から選ばれた少なくとも一つの元素で修飾されたゼオライトである請求項1～4のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項6】 前記複合酸化物（A）が、さらにビスマス、銀、銅、鉄、セリウム、プラセオジウム、ガドリウム、インジウム、ランタン、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、セシウムおよびイットリウムよりなる群から選ばれた少なくとも一つの元素を含有する請求項1～5のいずれか1項に記載の触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、内燃機関あるいはボイラー等から排出される排気ガスを浄化する触媒に関わり、特に水分を含むリーン雰囲気中のNO<sub>x</sub>を高い浄化効率で除去する排ガス浄化触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

内燃機関から排出される窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）は酸性雨、光化学スモッグの原

因物質であり、近年の環境保全に対する社会的コンセンサスもあって、これを減ずる手段が強く望まれている。酸素過剰雰囲気下におけるNO<sub>x</sub>の浄化（分解）はかなり古くから精力的に研究されてきたが、有効な技術がなかなか見出せないままであった。

## 【0003】

アンモニアを還元剤とするチタニア担持バナジウム触媒はNO<sub>x</sub>浄化技術として確立されたものであり、大型の固定発生源などで実用化されたが、ディーゼル自動車等移動式発生源への搭載は、インフラ整備、コスト高、アンモニアスリップ等の要因により、いまだ実現化されていない。

## 【0004】

そのような中、炭化水素を還元剤とすると銅イオン交換ゼオライトがNO<sub>x</sub>の浄化（分解）に有効であるとされた。この発見を契機に、様々なゼオライト系触媒、イリジウム系触媒が提案してきた。（例えば、特開昭63-100919号公報、特開平10-156184号公報）

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、これらの触媒系においても資源的に限られた高価な貴金属を使用したり、また水分に対して劣化しやすいものが多いという問題があった。

## 【0006】

本発明は上記の事情に鑑みてなされたもので、リーン雰囲気中に含まれるNO<sub>x</sub>を炭化水素の存在下、高い効率で浄化する触媒を提供することを目的とする。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

上記の目的は、ジルコニウムとマンガンおよび／またはコバルトとが複合化された酸化物（A）とゼオライト（B）を物理混合してなる組成物を含むことを特徴とする排ガス浄化用触媒、によって達成される。

## 【0008】

本発明の技術的な範囲は、特許請求の範囲の各請求項の記載文言に限定されることなく、当業者がそれらから容易に置き換えられる範囲にもおよぶ。

## 【0009】

## 【発明の実施の形態】

本発明者は、上記の課題を解決するため銳意検討した結果、ジルコニウムとマンガンおよび／またはコバルトとを含む複合酸化物（A）とゼオライト（B）を物理混合することによって得られた組成物が、リーン雰囲気で、NO<sub>x</sub>浄化触媒として特異的に高い性能を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0010】

即ち、上記各成分（A）、（B）は（A）単独あるいは（B）単独では殆どNO<sub>x</sub>浄化作用を示さないが、物理混合のような方法により（A）、（B）成分を近接させることによってその顕著な触媒作用が發揮せられるものである。したがって、自動車触媒で通常用いられるモノリス担体に活性成分を塗布する際には、均一な物理混合物として塗布することがその性能を最大限に發揮させる形態として望ましいが、各成分を異なった層として塗布しても効果はある。

## 【0011】

上記（A）は、ジルコニウムとマンガンおよび／またはコバルトとを含む複合酸化物であれば特に限定されない。本願で用いられる複合酸化物は、X線回折分析によれば、ZrO<sub>2</sub>のピークは認められるが、MnO<sub>2</sub>またはCoOの単独にピークは認められないものである。

## 【0012】

マンガンおよび／またはコバルトのジルコニウムに対する質量比は、NO<sub>x</sub>を還元する能力を備えるものであれば特に限定はされないが、通常、各々酸化物として、酸化ジルコニウムの100質量部に対し、1～50質量部、好ましくは5～40質量部の範囲が望ましい。1質量部未満の場合にはNO<sub>x</sub>を還元する能力が十分でなく、一方、50質量部を超える場合には加えた量に比例してNO<sub>x</sub>還元能力が増加しないため経済的とはいえない。

## 【0013】

ジルコニウムとマンガンおよび／またはコバルトとを含む複合酸化物の調製法は特に限定されないが、当業者にはよく知られた方法、たとえば、共沈法、ゾルゲル法、含浸担持法などにより調製される。たとえば、含浸担持法の場合、マ

ンガンおよび／またはコバルトの硝酸塩、酢酸塩、蔥酸塩などの原料塩溶液を、粉末状酸化ジルコニウムに含浸した後、100～250℃で乾燥後、300～800℃、好ましくは400～700℃で焼成することにより得られる。焼成時の雰囲気は特に限定されないが、空気中での焼成が例示される。このとき、使用される酸化ジルコニウムは特に限定されないが、たとえば表面積（B E T法による）が通常 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $20\sim200\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲が望ましい。

## 【0014】

また、上記（A）は、炭化珪素、アルミナ、チタニアまたはシリカなどの耐火性無機物質に担持して用いてもよい。このとき、たとえば、ジルコニウムとマンガンおよび／またはコバルトの硝酸塩、酢酸塩、蔥酸塩などの原料塩溶液を、粉末状の上記耐火性無機物質に含浸し、乾燥、焼成することにより得られる。

## 【0015】

また、（A）には他の元素、例えばビスマス、銀、銅、鉄、セリウム、プラセオジウム、ガドリウム、イリジウム、ランタン、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、カリウム、セシウムおよびイットリウムからなる群より選ばれた少なくとも一つの元素が含まれていてもよい。これらの元素を含有させる場合には、マンガンおよび／またはコバルトの質量（金属として質量）の0.2～50質量%、好ましくは1～40質量%の範囲で含有させることが好ましい。これらの元素を複合化することによって、NO<sub>x</sub>浄化効率を高め、熱安定性を向上させる効果がある。

## 【0016】

（B）成分はゼオライトであるが、結晶性アルミニケイ酸塩であれば特に限定されることはなく、例えば、ZSM-5、フェリエライト、フォージャサイト、 $\beta$ -ゼオライト、モルデナイト、エリオナイトなどを例示できる。

## 【0017】

ゼオライトは、特異な細孔構造と固体酸性質を有する材料であるが、本発明においてもその性質がNO<sub>x</sub>浄化作用に必須であることが示唆された。すなわち、適當な細孔構造と酸強度および／または量を有するゼオライトが本発明触媒に含

まれるゼオライトの必要条件である。

## 【0018】

ゼオライトの酸性質は、一般的に構成要素である Si および Al の比によって示される。同一の構造を有するゼオライトであれば Al の含量が多いほどその酸量が多いとされる。本発明に使用されるゼオライトは適当な酸量を有することが必須であり、その Si / Al 比は 1 ~ 150 : 1 であることが望ましく、さらに望ましくは 5 ~ 80 : 1 である。特に、プロトン型ゼオライトが好ましいが、一部をセリウム、ランタン、スズ、リン、ホウ素、ガリウム、インジウム、マグネシウム、カルシウムまたはバリウム、好ましくはセリウム、ランタン、スズ、リン、ホウ素、ガリウム、インジウムなどで修飾してもよい。修飾とは、イオン交換、含浸担持、骨格 Al イオンの交換などの方法により、新たに元素を導入することをいい、この修飾によってゼオライトの酸性質を変化させ、耐熱性を向上させることができる。

## 【0019】

細孔構造は、ゼオライトの基本構造および骨格により規定され、炭化水素との相互作用に影響するため、使用する炭化水素に適した構造を持つものが好ましい。本発明に用いられるゼオライトは、プロピレン、エチレン、デカンなどの炭化水素を還元剤とする場合、ZSM-5、フェリエライト、フォージャサイト、 $\beta$ -ゼオライトあるいはモルデナイトが望ましいが、プロピレン、エチレン、n-デカンを還元剤とした場合、特に、ZSM-5、モルデナイトが望ましい。

## 【0020】

ジルコニウムとマンガンおよび/またはコバルトとを含む複合酸化物 (A) とゼオライト (B) を物理混合する。ここで、物理混合とは、成分 (A) と成分 (B) とを化学結合を起こさせないように単に混合することをいい、具体的な方法としては、それぞれに水に分散させたものを混合する方法、両成分を均質になるまで振り混ぜる方法などを挙げることができる。

## 【0021】

前記 (A) と前記 (B) の (混合) 質量比 (A) / (B) は、特に限定はされないが、通常、0.05 ~ 2.0 : 1、好ましくは 0.1 ~ 0.7 : 1 である。

0.05未満であると、十分な酸化活性が得られず、一方、2.0を超えて成分(A)の添加量に比例したNO<sub>x</sub>還元能が得られない。

【0022】

(A)成分および(B)成分を物理的に混合した組成物をそのまま用いることも可能であるが、通常、耐火性三次元構造体に被覆して用いることが好ましい。耐火性三次元構造体としては、ペレット状、モノリス担体等が挙げられるが、圧力損失の少ない点からモノリス担体が好ましい。モノリス担体としては、通常、セラミックハニカム担体と称されるものが使用でき、特に、コージェライト、ムライト、 $\alpha$ -アルミナ、ジルコニア、チタニア、リン酸チタン、アルミニウムチタネート、ベタライト、スポンジュメン、アルミノシリケート、マグネシウムシリケートなどを材料とするハニカム担体が好ましく、なかでもコージェライト質のものが好ましい。そのほか、ステンレス鋼、Fe-Cr-Al合金などの如き酸化抵抗性の耐熱性金属を用いて一体構造体としたものも使用できる。

【0023】

これらのモノリス担体は、押出成型法やシート状素子を巻き固める方法等で製造される。そのガス通過口の形(セル形状)は、六角形、四角形、三角形またはコルゲーション形の何れであってもよい。セル密度(断面積6.45cm<sup>2</sup>当たりのセル数)は150~1200セルであれば十分に使用可能であり、好ましくは200~600セルである。

【0024】

本発明において、(A)成分および(B)成分を物理的に混合した組成物を耐火性三次元構造体に担持させる方法としては、特に限定されるものではないが、通常の浸漬法を用いることができる。(A)成分および(B)成分を物理的に混じて得られたスラリー状物に、耐火性三次元構造体を浸漬し、余分なスラリーを除去した後、80~250℃、好ましくは100~150℃の温度で乾燥する。必要により、300~800℃、好ましくは400~600℃で0.5~3時間、好ましくは1~2時間焼成する。

【0025】

(A)成分および(B)成分を物理的に混合した組成物の耐火性三次元構造体

への担持量は特に限定されることはないが、耐火性三次元構造体1L（リットル）体積に対し、通常、100～400g、好ましくは150～300gの範囲である。100g未満の場合にはNO<sub>x</sub>還元能が低く、一方、400gを超える場合にはセルの抵抗が増加して使用の際の圧力損失が増大するために、好ましくない。

#### 【0026】

このようにして得られた触媒は雰囲気中に含まれる炭化水素、例えば、プロピレン、メタン、プロパン、灯油、軽油、重油；ガソリンエンジンまたはディーゼルエンジンなどの内燃機関の不燃燃料；アンモニア；一酸化炭素などの還元剤を利用してNO<sub>x</sub>を浄化できるが、特に、過剰の酸素、水分を含むガス中に含まれるNO<sub>x</sub>を効率よく浄化することができる。還元剤の量が不十分でNO<sub>x</sub>の還元が十分でない場合には、系の外部から上記の還元剤を適宜加えてよい。ここで、過剰の酸素とは、ガス中に含まれる酸素の含有量が被酸化成分を酸化させるに充分な酸素が多いことをいい、具体的には2～20体積%の酸素を含むことをいう。また、水分を含むとは、3～15%程度の水分を含む雰囲気をいう。

#### 【0027】

対象となる具体的なガスとしては、NO<sub>x</sub>を含むガソリンを燃料とする内燃機関の排ガス、軽油あるいはLPGを燃料とする内燃機関の排ガスであって、特に浄化が困難とされる空燃比が大きい状態（リーン）の雰囲気、空燃比（A/F）が1.5以上、好ましくは2.0～5.0の範囲におけるNO<sub>x</sub>の浄化性能に優れる。

#### 【0028】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

#### 【0029】

##### 実施例1

酸化ジルコニウム1000gに酸化マンガン(MnO<sub>2</sub>)として100gに相当する硝酸マンガンを含む水溶液を含浸し、120℃で一晩乾燥の後、550℃で1時間焼成した。得られたマンガン担持酸化ジルコニウムとゼオリスト社製Z

SM-5 (Si/Al = 2.7) を質量比2対8で水溶液中にて粉碎混合し、コージエライト製モノリス (400セル、0.043L) に180g/Lとなるよう塗布した。これを120°Cで乾燥後、500°Cで1時間焼成して触媒を得た。

## 【0030】

得られた触媒を、表1に記載の反応ガス条件下、100°Cから550°Cまで20°C/min. で昇温、550°Cから150°Cまで20°C/min. で降温して、NOxの転化率を測定した。得られた結果を下記表2に示す。

## 【0031】

## 【表1】

表1 反応ガス条件

(モデルガス評価条件)
NO: 400 ppm、プロピレン (実施例6だけn-デカン) : 1800 ppm C1、CO: 400 ppm、O <sub>2</sub> : 8.5 vol%、水: 10 vol% 全流量28L/min.、SV: 約40,000h <sup>-1</sup>

## 【0032】

比較例1

実施例1において酸化ジルコニウムの代わりにγ-アルミナを使用した以外は同様にして触媒を調製した。

## 【0033】

比較例2

実施例1においてZSM-5に代えてSi/Al = 0.2のシリカーアルミナを使用した以外は同様にして触媒を調製した。

## 【0034】

比較例3

実施例1においてZSM-5 (Si/Al = 2.7) に代えてシリカライト (Si/Al = 300) を使用した以外は同様にして触媒を調製した。

## 【0035】

実施例2

実施例1において硝酸マンガンに加えて酸化セリウム (CeO<sub>2</sub>) として40

$g$ に相当する硝酸セリウムを添加した以外は同様にして触媒を調製した。

## 【0036】

実施例3

実施例2においてZSM-5 ( $Si/Al = 27$ ) に代えてゼオリスト社製モルデナイト ( $Si/Al = 10$ ) を使用した以外は同様にして触媒を調製した。

## 【0037】

実施例4

実施例1において硝酸マンガンの代わりに硝酸コバルトを使用した以外は同様にして触媒を調製した。

## 【0038】

実施例5

市販のアルミナ ( $150\text{ m}^2/g$ ) に酸化マンガン ( $MnO_2$ ) および酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ ) として、それぞれ15%に相当する硝酸マンガン水溶液とオキシ硝酸ジルコニウム水溶液を添加、攪拌後、28%アンモニア水をpH=9となるまで添加し、共沈法によって沈殿を生成させた。ろ過によりアルミナと沈殿の混合物を分離し、洗浄後、120°Cで一晩乾燥し、500°Cで1時間焼成した。これをゼオリスト社製ZSM-5 ( $Si/Al = 27$ ) と質量比4:6の割合で水溶液中にて粉碎混合し、コーチェライト製モノリス (400セル、0.043L) に180g/Lとなるように塗布した。

## 【0039】

実施例6

実施例3の触媒の性能評価に際し、還元剤として、プロピレンの代わりにn-デカンを用いた。

## 【0040】

参考例1

硝酸銅水溶液にアンモニア水を加えてpH=9に調製した後、これにゼオリスト社製ZSM-5 ( $Si/Al = 27$ ) を加えてイオン交換を行った。ろ過、水洗の後120°Cで乾燥、500°Cで1時間焼成した。蛍光X線分析によりCu-ZSM-5触媒の銅の担持率を求めたところ、1.8wt%と見積もられた。

## 【0041】

実施例1と同様に水溶液中で粉碎、分散した後、コーチェライト製モノリス担体に塗布し、120℃で乾燥の後、500℃で1時間焼成して触媒を得た。

## 【0042】

例示された触媒の性能を実施例1に記載の方法で測定し、その結果を表2に示す。

## 【0043】

【表2】

表2 触媒活性試験結果

	昇温プログラム		降温プログラム	
	Tmax/℃	NOx Conv./%	Tmax/℃	NOx Conv./%
実施例1	370	50	300	55
比較例1	460	15	410	20
比較例2	360	10	320	15
比較例3	380	20	300	15
実施例2	380	70	280	75
実施例3	330	80	290	85
実施例4	390	60	230	45
実施例5	390	50	300	50
実施例6	380	85	290	88
参考例1	420	60	450	30

## 【0044】

Tmax: NOx転化率が最大となる時の温度。

## 【0045】

NOx Conv.: TmaxでのNOx転化率。

## 【0046】

実施例7

実施例3で調製した触媒を、表1に記載の反応ガス条件下、700℃で50時間の耐久試験を行った。耐久試験後の触媒の性能を実施例1に記載した方法で測定した。その結果を表3に示す。

【0047】

実施例8

実施例7において、触媒調製時にゼオリスト社製モルデナイト(Si/Al=10)に、さらにマグネシウム、リン、セリウムを各々0.3質量%含浸担持したものを用いた以外は、同様にして触媒を調製し、実施例7に記載の耐久試験を行った後、実施例1に記載の方法で触媒性能を測定した。その結果を表3に示す。

【0048】

【表3】

表3 耐久後の触媒活性試験結果

	昇温プログラム		降温プログラム	
	Tmax/°C	NOx Conv./%	Tmax/°C	NOx Conv./%
実施例7	350	70	300	75
実施例8	330	80	290	85

【0049】

T<sub>max</sub>: NO<sub>x</sub>転化率が最大となる時の温度。

【0050】

NO<sub>x</sub> Conv.: T<sub>max</sub>でのNO<sub>x</sub>転化率。

【0051】

本発明の触媒によれば、フレッシュな触媒ばかりでなく、耐久後においても(実施例7および8)、比較例のフレッシュの触媒(比較例1~3)よりも昇温および降温プログラムにおいてT<sub>max</sub>でのNO<sub>x</sub>転化率が優れていた。

【0052】

## 【発明の効果】

本発明によれば、水分を含む酸素過剰雰囲気下においてNO<sub>x</sub>を効率よく除去することができる、ジルコニウムとマンガンおよび/またはコバルトとを含む複合酸化物(A)とゼオライト(B)とを物理混合してなる組成物を含む触媒を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水分を含むリーン霧囲気中に含まれるNO<sub>x</sub>を効率よく浄化する触媒を提供する。

【解決手段】 排ガス浄化触媒が、ジルコニウムとマンガンおよび／またはコバルトとを含む複合酸化物（A）とゼオライト（B）とを物理的に混合した組成物を含有する。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [593024380]

1. 変更年月日 1993年 2月 4日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

氏 名 株式会社アイシーティー

25

出願人履歴情報

識別番号 [395016659]

1. 変更年月日 1995年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 アメリカ合衆国 07660 ニュージャージー州 リッジフィールドパーク、チャレンジャー ロード 65  
氏 名 インターナショナル キャタリスト テクノロジー インコーポレイテッド